

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-047720

(43)Date of publication of application : 26.02.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/302

H01L 21/90

(21)Application number : 03-228579

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 15.08.1991

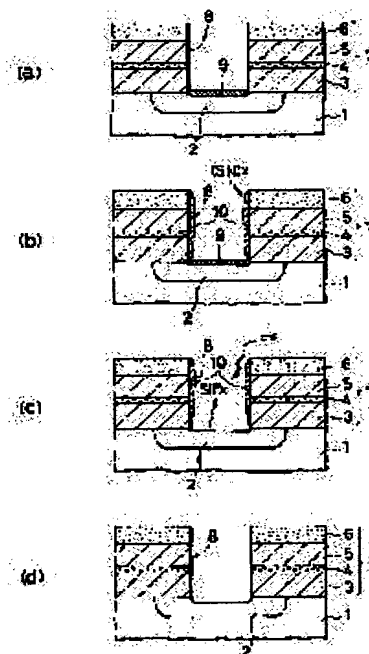
(72)Inventor : KADOMURA SHINGO

(54) REMOVING METHOD OF NATURAL OXIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the anisotropic shape of a continuous hole from being degraded when removing the natural oxide film at the bottom of the continuous hole opened to a multilayered insulating film.

CONSTITUTION: A contact hole 8 is opened in a four-layered interlayer insulating film 7 on a silicon substrate. Side wall protective films 10 of a sulfur nitride having a polymeric (SN)_x as its main component are formed on the side walls by the plasma CVD which uses a mixed gas of S₂F₂/H₂/N₂. Then, the SiO_x, natural oxide film 9 is removed in an HF atmosphere. The sulfured nitride side wall protective films 10 protect a highly reactive PSG layer 4 and BPSG layer 6 from any attack of the F* in order to prevent the generation of an undercut and others, but the films can be easily dissolved or removed by sublimation if the wafer is heated approximately to 150° C. Therefore, there is no fear that any particle contamination or the reduction of the aperture diameter of the contact hole occurs.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-47720

(43)公開日 平成 5 年(1993) 2 月 26 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/302	J	7353-4M		
21/90	C	7353-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-228579
 (22)出願日 平成 3 年(1991) 8 月 15 日

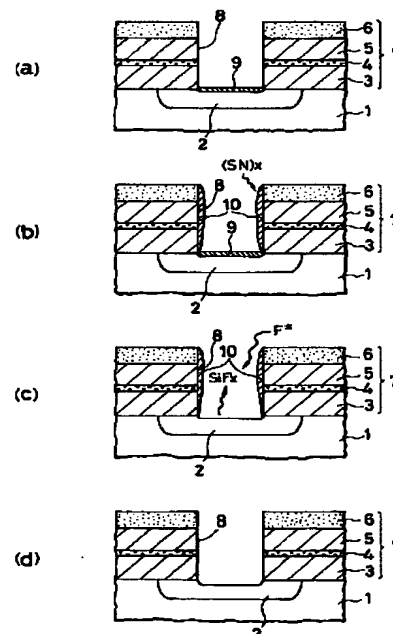
(71)出願人 000002185
 ソニー株式会社
 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号
 (72)発明者 門村 新吾
 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
 ー株式会社内
 (74)代理人 弁理士 小池 晃 (外 3 名)

(54)【発明の名称】 自然酸化膜の除去方法

(57)【要約】

【目的】 多層絶縁膜に開口された接続孔の底面の自然酸化膜を除去する際に、接続孔の異方性形状の劣化を防止する。

【構成】 シリコン基板 1 上の 4 層構造の層間絶縁膜 7 にコンタクト・ホール 8 を開口し、その側壁面に $S_2F_2/H_2/N_2$ 混合ガスを用いるプラズマ CVD によりポリマー状の $(SN)_x$ を主体とする窒化イオウ系側壁保護膜 10 を形成した後、HF 雰囲気下で SiO_x 自然酸化膜 9 を除去する。窒化イオウ系側壁保護膜 10 は、反応性の高い PSG 層 4 や BPSG 層 6 を F^+ の攻撃から保護してアンダカット等の発生を防止するが、ウェハを $150^\circ C$ 付近に加熱すれば容易に分解または昇華除去される。したがって、パーティクル汚染が発生したりコンタクト・ホール 8 の開口径が縮小する虞れがない。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下地材料層上に積層されたエッチング特性の異なる複数種類の材料層からなる多層絶縁膜に開口された接続孔の側壁面を、被処理基板の温度を室温以下に制御した状態で窒化イオウ系化合物層で選択的に被覆する工程と、
前記接続孔の底部に露出する前記下地材料層の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程と、
前記窒化イオウ系化合物層を除去する工程とを有することを特徴とする自然酸化膜の除去方法。

【請求項 2】 前記窒化イオウ系化合物層はイオウ系化合物と窒素系化合物とを含む混合ガスから放電解離条件下でプラズマ中に生成する窒化イオウ系化合物を堆積させることにより形成されることを特徴とする請求項 1 記載の自然酸化膜の除去方法。

【請求項 3】 下地材料層上に積層されたエッチング特性の異なる複数種類の材料層からなる多層絶縁膜に開口された接続孔の側壁面を、被処理基板の温度を室温以下に制御した状態で窒化イオウ系化合物層で選択的に被覆しながら、該接続孔の底部に露出する前記下地材料層の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程と、
前記窒化イオウ系化合物層を除去する工程とを有することを特徴とする自然酸化膜の除去方法。

【請求項 4】 前記窒化イオウ系化合物層はイオウ系化合物と窒素系化合物とを含むエッチング・ガスから放電解離条件下でプラズマ中に生成する窒化イオウ系化合物を堆積させることにより形成され、前記自然酸化膜は該エッチング・ガスから同時に生成するエッチング種により除去されることを特徴とする請求項 3 記載の自然酸化膜の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体装置の製造分野等において適用される自然酸化膜の除去方法に関し、特に多層構造を有する絶縁膜に開口された接続孔の底部に露出する下地材料層の表面に形成された自然酸化膜を、該接続孔の異方性形状や寸法を変化させることなく選択的に除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置のデザイン・ルールが高度に微細化し、デバイスが複雑化かつ高集積化されるにつれて近年ではウェハ上の表面段差が著しく増大しており、これに伴って平坦化技術の重要性が従来にも増して高まっている。層間絶縁膜による平坦化はその代表例である。この層間絶縁膜は、単層膜で構成されることはむしろ少なくなってきたり、膜質や段差被覆性等に関する諸要求を満足するために異なる種類の材料層を 2 層以上積層した多層絶縁膜とされることが一般化しつつある。たとえば、図 3 (a) に示される層間絶縁膜 27 は 4 層構造を有するものであり、シリコン基板 21 上に第 1 の

酸化シリコン層 23、PSG (リン・シリケート・ガラス) 層 24、第 2 の酸化シリコン層 25、BPSG (ホウ素リン・シリケート・ガラス) 層 26 が CVD 法等により順次積層されてなるものである。

【0003】 ところで、シリコン基板 21 中に形成された不純物拡散領域 22 へコンタクトをとるために上述のような層間絶縁膜 27 をパターニングしてコンタクト・ホール 28 を開口すると、該コンタクト・ホール 28 の底面に露出する不純物拡散領域 22 の表面には SiO_x 自然酸化膜 29 が速やかに形成される。低抵抗コンタクトを実現するためには、上記 SiO_x 自然酸化膜 29 を除去する必要がある。かかる除去を行う技術として早い時期から実用化されてきた方法は、緩衝化フッ酸溶液にウェハを浸漬してエッチングを行う、いわゆるライトエッチである。しかし、このような湿式 (ウェット) 処理には、選択的なエッチングが不可能であること、処理液中の無機物による再汚染やパーティクル付着が生ずること等の問題があった。そこで近年では、従来のライトエッチに代わり、フッ化水素 (HF) にウェハを接触させてエッチングを行う、ブレイクスルーと通称される乾式 (ドライ) 処理が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述の図 3 (a) に示されるような層間絶縁膜 27 の多層化は、ドライ処理をもってしても解決し得ない問題を生み出している。すなわち、PSG 層 24 や BPSG 層 26 のように不純物を含有する酸化シリコン系材料層は、不純物を含まない酸化シリコン系材料層に比べて HF に対する反応性が高いため、 SiO_x 自然酸化膜 29 よりも速くエッチングされる。したがって、 SiO_x 自然酸化膜 29 が除去される頃には、図 3 (b) に示されるように、PSG 層 24 には極端なアンダカット 30 が入り、BPSG 層 27 のエッジ部は大きく後退してオフセット部 31 が形成され、結果としてコンタクト・ホール 28 の異方性形状が損なわれてしまう。このような形状劣化は、上層配線材料による均一なコンタクト・ホール 28 の埋め込みを不可能とし、配線の信頼性を低下させる原因となる。このような問題は、たとえばアルミニウム (Al) 系材料層からなる下層配線上において多層構造を有する層間絶縁膜にビア・ホールを開口し、その底面の酸化アルミニウム (Al_xO_y) からなる自然酸化膜を除去する場合にも同様に生ずる。

【0005】 この問題に対処するため、たとえば特開平 2-271646 号公報には、多層絶縁膜に開口された接続孔の側壁部を選択的に窒化シリコン (Si_xN_y) 側壁保護層で被覆することも技術が開示されている。この Si_xN_y 側壁保護層は、ウェハの全面にプラズマ CVD 法等により薄い Si_xN_y 層を堆積させた後、エッチバックを行うことにより形成することができる。しかし、このプロセスは工程数の増加を招く他、 Si_xN_y

側壁保護層が接続孔の開口径を狭めるという問題がある。それは、自然酸化膜の除去が終了した後でも Si_xN_y 側壁保護層を選択的に除去する手段がなく、これを絶縁膜の一部として使用せざるを得ないからである。また、エッチバック時に Si_xN_y パーティクルによる汚染が発生する虞れも大きい。そこで本発明は、多層絶縁膜に開口された接続孔の異方性形状を劣化させたり開口径を狭めたりすることなく、またパーティクル汚染を発生させることなく、該接続孔の底面の自然酸化膜を除去する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の自然酸化膜の除去方法は上述の目的を達成するために提案されるものである。すなわち、本願の第1の発明にかかる自然酸化膜の除去方法は、下地材料層上に積層されたエッチング特性の異なる複数種類の材料層からなる多層絶縁膜に開口された接続孔の側壁面を、被処理基板の温度を室温以下に制御した状態で窒化イオウ系化合物層で選択的に被覆する工程と、前記接続孔の底部に露出する前記下地材料層の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程と、前記窒化イオウ系化合物層を除去する工程とを有することを特徴とする。

【0007】本願の第2の発明にかかる自然酸化膜の除去方法は、イオウ系化合物と窒素系化合物とを含む混合ガスから放電解離条件下でプラズマ中に生成する窒化イオウ系化合物を堆積させることにより前記窒化イオウ系化合物層を形成することを特徴とする。

【0008】本願の第3の発明にかかる自然酸化膜の除去方法は、下地材料層上に積層されたエッチング特性の異なる複数種類の材料層からなる多層絶縁膜に開口された接続孔の側壁面を、被処理基板の温度を室温以下に制御した状態で窒化イオウ系化合物層で選択的に被覆しながら、該接続孔の底部に露出する前記下地材料層の表面に形成された自然酸化膜を除去する工程と、前記窒化イオウ系化合物層を除去する工程とを有することを特徴とする。

【0009】さらに、本願の第4の発明にかかる自然酸化膜の除去方法は、イオウ系化合物と窒素系化合物とを含むエッチング・ガスが放電解離条件下でプラズマ中に生成する窒化イオウ系化合物を堆積させることにより前記窒化イオウ系化合物層を形成し、該エッチング・ガスから同時に生成するエッチング種により前記自然酸化膜を除去することを特徴とする。

【0010】

【作用】本発明者は、多層絶縁膜に開口された接続孔の側壁面を被覆する側壁保護層として、自然酸化膜を除去するためのHFとは反応せず、しかも自然酸化膜の除去後には容易に除去できる材料を検討し、窒化イオウ系化合物に着目した。上記窒化イオウ系化合物としては、後述することく種々の化合物が知られているが、本発明に

おいて特に側壁保護効果を期待される代表的な化合物はポリチアジル $(SN)_x$ である。 $(SN)_x$ の性質、構造等については、J. Am. Chem. Soc., Vol. 29, p. 6358~6363 (1975)に詳述されている。常圧下では208℃、減圧下では140~150℃付近まで安定に存在するポリマー状物質であり、結晶状態ではS-N-S-N-…の繰り返し共有結合からなる主鎖が並行に配向している。したがって、この $(SN)_x$ を主体とする窒化イオウ系化合物層は、F^{*}等の侵入を有効に阻止することができる。また、条件により加速されたイオンが入射したとしても、結合角や立体配座の変化等に由来していわゆるスポンジ効果が発揮され、イオン衝撃を吸収もしくは緩和することができる。しかも、 $(SN)_x$ は減圧下で140~150℃付近まで加熱すれば容易に分解または昇華し、完全に除去することができる。

【0011】本願の第1の発明では、被処理基板（ウェハ）の温度を室温以下に制御した状態で、上述のような窒化イオウ系化合物層を多層絶縁膜に開口された接続孔の側壁保護膜として使用する。これにより、自然酸化膜の除去工程でHFが使用されたとしても、接続孔の側壁面はF^{*}の攻撃から保護され、異方性形状を維持することができる。しかも、自然酸化膜の除去が終了した時点でウェハを加熱すれば、上記窒化イオウ系化合物層は容易に除去できる。したがって、たとえば Si_xN_y を側壁保護膜とする場合と異なり、接続孔の開口径が狭められる虞れもなく、またパーティクル汚染も発生しない。

【0012】本願の第2の発明では、前記第1の発明の実用的な実施態様として、上記窒化イオウ系化合物層をプラズマCVDにより形成する方法を提案する。つまり、イオウ系化合物と窒素系化合物とを含む混合ガスを放電解離させ、プラズマ中に生成した窒化イオウ系化合物を室温以下に温度制御されたウェハ上に堆積させる。このとき、イオンの垂直入射面において堆積過程とスパッタ除去過程とがバランスするような条件を設定しておけば、上記窒化イオウ系化合物をイオンの垂直入射が原理的に生じない接続孔の側壁面におき選択的に堆積させることができる。このプラズマCVDの過程では、最も単純に考えれば、窒素系化合物の放電解離によりプラズマ中に生成したNと、イオウ系化合物の放電解離によりプラズマ中に生成したSとが結合して、まずチアジル $(N \equiv S)$ が形成される。このチアジルは、酸素類似体である一酸化窒素(NO)の構造から類推して不対電子を持っており、容易に重合して $(SN)_2$ 、 $(SN)_4$ 、さらには $(SN)_x$ を生成する。 $(SN)_2$ は20℃付近で容易に重合して $(SN)_4$ および $(SN)_x$ を生成し、自身は30℃付近で分解する。 $(SN)_4$ は融点178℃、分解温度206℃の環状物質である。

【0013】この他、プラズマ中にF^{*}等のハロゲン・ラジカルが存在している場合には、上記 $(SN)_x$ のS

原子上にハロゲン原子が結合したハロゲン化チアジルも生成し得る。また、 F^* の生成量を制御するために水素系ガスが添加されている場合には、チアジル水素も生成し得る。さらに、条件によっては S_4N_2 （融点 $23^\circ C$ ）、 $S_{11}N_2$ （融点 $150\sim 155^\circ C$ ）、 $S_{15}N_2$ （融点 $137^\circ C$ ）、 $S_{16}N_2$ （融点 $122^\circ C$ ）等のように分子内のS原子数とN原子数が不均衡な環状窒化イオウ化合物、あるいはこれら環状窒化イオウ化合物のN原子上にH原子が結合した S_7NH （融点 $113.5^\circ C$ ）、 $1,3-S_6(NH)_2$ （融点 $130^\circ C$ ）、 $1,4-S_6(NH)_2$ （融点 $133^\circ C$ ）、 $1,5-S_6(NH)_2$ （融点 $155^\circ C$ ）、 $1,3,5-S_5(NH)_3$ （融点 $124^\circ C$ ）、 $1,3,6-S_5(NH)_3$ （融点 $131^\circ C$ ）、 $S_4(NH)_4$ （融点 $145^\circ C$ ）等のイミド型の化合物等も生成可能である。いずれにしても、上述の窒化イオウ系化合物は室温以下に温度制御されたウェハ上で存在可能である。しかも、自然酸化膜を除去した後にウェハを加熱すれば、いずれも分解または昇華により容易に除去することができる。

【0014】本願の第3の発明は、上述の2発明とは異なり、窒化イオウ系化合物の堆積による側壁保護膜の形成と自然酸化膜の除去とを競合過程により行おうとするものである。この技術により、工程数を削減することができる。さらに本願の第4の発明では、上記第3の発明の実用的な実施態様として、上述の競合過程を単一のエッチング・ガスを使用して実現する方法を提案する。すなわち、上記エッチング・ガスに含まれるイオウ系化合物と窒素系化合物との反応によりプラズマ中に窒化イオウ系化合物を生成させる一方で、同じエッチング・ガスから解離生成するエッチング種により自然酸化膜を除去するわけである。

【0015】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0016】実施例1

本実施例は、本願の第2の発明を適用し、シリコン基板上に形成された4層構造の層間絶縁膜に開口されたコンタクト・ホール8の底部において、酸化シリコン(SiO_x)からなる自然酸化膜を除去した例である。このプロセスを、図1を参照しながら説明する。本実施例で処理サンプルとして使用したウェハを、図1(a)に示す。すなわち、予め下層配線である不純物拡散領域2が形成されたシリコン基板1上に4層構造の層間絶縁膜7が形成され、レジスト・マスクを使用するパターニングにより上記層間絶縁膜7に上記不純物拡散領域2に臨むコンタクト・ホール8が開口されている。上記層間絶縁膜7は、シリコン基板1側から順に、第1の酸化シリコン層3、PSG層4、第2の酸化シリコン層5、BPSG層6がCVD法等により積層されてなるものである。上記コンタクト・ホール8の底部には、層間絶縁膜7のパ

ーニングに伴って不純物拡散領域2が露出するが、その表面にはウェハの大気開放時、およびレジスト・マスクのアッシング時に SiO_x 自然酸化膜9が形成された。

【0017】次に、上記ウェハをRFバイアス印加型の有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置のウェハ載置電極上にセットした。ここで、上記ウェハ載置電極には冷却配管が内蔵されており、装置外部に接続される冷却設備から適当な冷媒を供給循環させることにより、ウェハを室温以下の温度に維持できるようになされている。ここでは、上記冷却配管にエタノールを循環させることにより、ウェハ温度を $25^\circ C$ に維持した。この状態で、一例として S_2F_2 流量 $10SCCM$ 、 H_2 流量 $20SCCM$ 、 N_2 流量 $20SCCM$ 、ガス圧 $1.3Pa$ ($10mTorr$)、マイクロ波パワー $850W$ 、RFバイアス・パワー $30W$ ($2MHz$)の条件でECR(電子サイクロトロン共鳴)放電を行った。上記 S_2F_2 は、本願出願人が特願平2-198045号をはじめとする一連の出願により提案しているフッ化イオウのひとつであり、S/F比(分子内のS原子数とF原子数の比)が比較的大きく、放電解離条件下で遊離のS(イオウ)を放出することができる。 H_2 は、自身が放出する H^* により S_2F_2 から生成する F^* を捕捉して反応系の見掛け上のS/F比を増大させ、Sに富む雰囲気を作り出すことに寄与している。上記ECR放電の過程では、 S_2F_2 から生成するSと N_2 から生成するNとの反応により(SN) $_x$ を主体とする窒化イオウ系化合物がプラズマ中に生成し、これが $25^\circ C$ に維持されたウェハの表面に堆積した。ただし、若干のRFバイアス・パワーが印加されていることにより、上記窒化イオウ系化合物はBPSG層6の表面や SiO_x 自然酸化膜9の上には堆積せず、図1(b)に示されるようにコンタクト・ホール8の側壁面にのみ選択的に堆積して窒化イオウ系側壁保護膜10を形成した。

【0018】次に、上記ウェハをドライ前処理装置に移設し、HF流量 $500SCCM$ 、ガス圧 $100Torr$ の雰囲気下に上記ウェハを保持した。この結果、図1(c)に示されるように、 SiO_x 自然酸化膜9は SiF_x の形で除去された。しかし、コンタクト・ホール8の側壁面には窒化イオウ系側壁保護膜10が形成されているため、PSG層4やBPSG層6は F^* の攻撃から保護され、コンタクト・ホール8の異方性形状が維持された。その後、上記ウェハを約 $150^\circ C$ に加熱したところ、窒化イオウ系側壁保護膜10は速やかに分解もしくは昇華した。最終的には図1(d)に示されるように、層間絶縁膜7に開口されたコンタクト・ホール8の異方性形状を何ら損なうことなく、またパーティクル汚染を生ずることなく、 SiO_x 自然酸化膜9を除去することができた。

【0019】実施例2

本実施例は、本願の第2の発明を適用し、A1系下層配

線層の上に形成された 3 層構造の層間絶縁膜に開口されたビア・ホール底部において、 AlO_x からなる SiO_x 自然酸化膜を除去した例である。このプロセスを、図 2 を参照しながら説明する。本実施例で処理サンプルとして使用したウェハは、図 2 (a) に示されるように、下層配線である $Al-1\%Si$ 層 11 上に、第 1 の酸化シリコン層 12、塗布法により形成された SOG (スピン・オン・ガラス) 層 13、第 2 の酸化シリコン層 14 が順次積層された層間絶縁膜 15 が形成され、該層間絶縁膜 15 にビア・ホール 16 が開口され、その底面に AlO_x 自然酸化膜 17 が形成されたものである。

【0020】上記ウェハを RF バイアス印加型の有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置にセットし、該ウェハの温度を $25^{\circ}C$ に維持した。この状態で、一例として S_2Cl_2 流量 10 SCCM , H_2 流量 10 SCCM , N_2 流量 20 SCCM , ガス圧 1.3 Pa (10 m Torr)、マイクロ波パワー 850 W 、RF バイアス・パワー 30 W (2 MHz) の条件で ECR 放電を行った。この過程では、 S_2Cl_2 から生成する S と N_2 から生成する N との反応により、図 2 (b) に示されるように、ビア・ホール 16 の側壁面に $(SN)_x$ を主体とする窒化イオウ系側壁保護膜 18 が形成された。

【0021】次に、上記ウェハをドライ前処理装置に移送し、HF 流量 500 SCCM , ガス圧 100 Torr の雰囲気下に上記ウェハを保持した。この結果、図 2 (c) に示されるように、 AlO_x 自然酸化膜 17 は AlF_x の形で除去された。しかし、ビア・ホール 16 の側壁面には窒化イオウ系側壁保護膜 18 が形成されているため、SOG 層 13 が浸食されることはなく、ビア・ホール 16 の異方性形状が維持された。その後、上記ウェハを約 $150^{\circ}C$ に加熱したところ、窒化イオウ系側壁保護膜 18 は速やかに分解もしくは昇華した。最終的には図 2 (d) に示されるように、層間絶縁膜 15 に開口されたビア・ホール 16 の異方性形状を何ら損なうことなく、またパーティクル汚染を生ずることなく、 AlO_x 自然酸化膜 17 を除去することができた。

【0022】実施例 3

本実施例は、本願の第 4 の発明を適用し、シリコン基板上に形成された 4 層構造の層間絶縁膜に開口されたコンタクト・ホールの底部において、該コンタクト・ホールの側壁面における窒化イオウ系側壁保護膜の形成と、 SiO_x 自然酸化膜の除去とを競合させながら行った例である。本実施例で処理サンプルとして使用したウェハは、前述の図 1 (a) に示されるものと同じである。このウェハを有磁場マイクロ波プラズマ・エッチング装置にセットし、一例として HF 流量 20 SCCM , S_2F_2 流量 10 SCCM , H_2 流量 20 SCCM , N_2 流量 20 SCCM , ガス圧 1.3 Pa (10 m Torr)、マイクロ波パワー 850 W 、RF バイアス・パワー 30 W (2 MHz)、ウェハ温度 $25^{\circ}C$ の条件でエッチング

を行った。この過程では、 S_2F_2 と N_2 に由来して $(SN)_x$ を主体とする窒化イオウ系側壁保護膜 10 が形成される過程と、主として HF から生成する F^* により SiO_x 自然酸化膜 9 が除去される過程とが競合的に進行するので、図 1 (a) に示される状態から図 1 (c) に示される状態が直接得られる。その後、ウェハを加熱し、図 1 (d) に示されるように窒化イオウ系側壁保護膜 10 を除去した。なお、上述のエッチング・ガス組成では、HF と S_2F_2 の双方が F^* 供給源となり得るが、ここでは放電解離効率等を考慮して S_2F_2 は主として S 供給源として使用し、従来からブレイクスルー用ガスとして実績のある HF を F^* の主な供給源としている。

【0023】以上、本発明を 3 つの実施例にもとづいて説明したが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではなく、処理条件、使用する装置、混合ガスやエッチング・ガスの組成等は適宜変更可能である。

【0024】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明を適用すれば多層絶縁膜に開口された接続孔の異方性形状を劣化させたり開口径を狭めることなく、かつパーティクル汚染等を生ずることなく自然酸化膜を除去することができる。したがって、本発明は微細なデザイン・ルールにもとづいて設計される高集積度、高性能、高信頼性を有する半導体装置の製造に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明をシリコン基板上の 4 層構造の層間絶縁膜に開口されたコンタクト・ホール底部における SiO_x 自然酸化膜の除去に適用した一例をその工程順にしたがって示す概略断面図であり、(a) はコンタクト・ホール底部に SiO_x 自然酸化膜が形成された状態、(b) はコンタクト・ホールの側壁面に窒化イオウ系側壁保護膜が形成された状態、(c) は SiO_x 自然酸化膜が除去された状態、(d) は窒化イオウ系側壁保護膜が除去された状態をそれぞれ示す。

【図 2】本発明を Al 系下層配線層上の 3 層構造の層間絶縁膜に開口されたビア・ホール底部における AlO_x 自然酸化膜の除去に適用した一例をその工程順にしたがって示す概略断面図であり、(a) はビア・ホール底部に AlO_x 自然酸化膜が形成された状態、(b) はビア・ホールの側壁面に窒化イオウ系側壁保護膜が形成された状態、(c) は AlO_x 自然酸化膜が除去された状態、(d) は窒化イオウ系側壁保護膜が除去された状態をそれぞれ示す。

【図 3】従来の自然酸化膜の除去方法における問題点を説明するための概略断面図であり、(a) はシリコン基板上の 4 層構造の層間絶縁膜に開口されたコンタクト・ホールの底部において SiO_x 自然酸化膜が形成された状態、(b) は SiO_x 自然酸化膜の除去に伴ってコンタクト・ホールの異方性形状が劣化した状態をそれぞれ

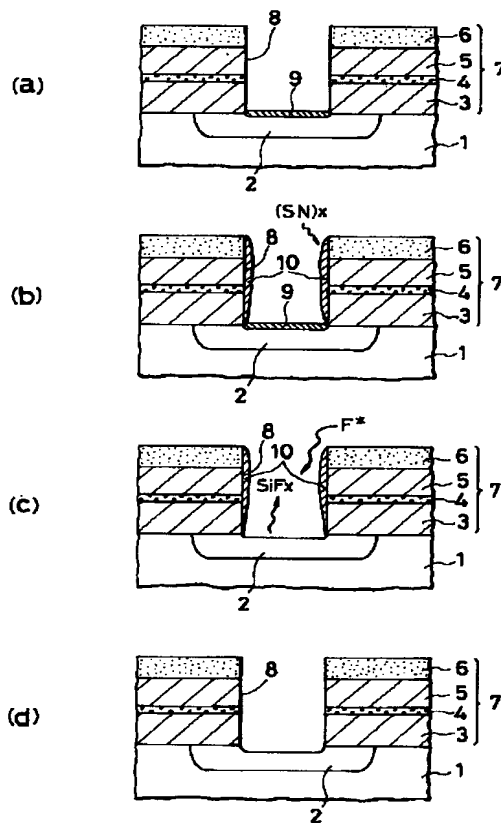
示す。

【符号の説明】

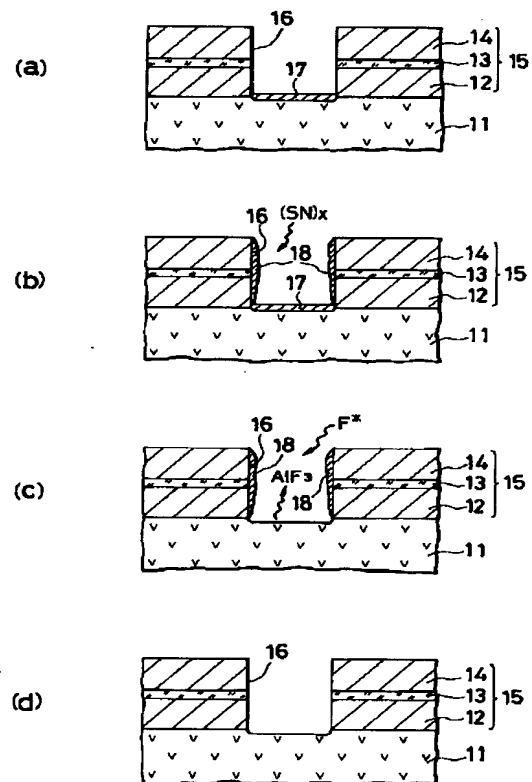
- 1 . . . シリコン基板
- 2 . . . 不純物拡散領域
- 3, 12 . . . 第1の酸化シリコン層
- 4 . . . PSG層
- 5, 14 . . . 第2の酸化シリコン層
- 6 . . . BPSG層

- 7, 15 . . . 層間絶縁膜
- 8 . . . コンタクト・ホール
- 9 . . . SiO_x 自然酸化膜
- 10, 18 . . . 窒化イオウ系側壁保護膜
- 05 11 . . . $\text{Al}-1\% \text{Si}$ 層
- 13 . . . SOG層
- 16 . . . ビア・ホール
- 17 . . . AlO_x 自然酸化膜

【図1】



【図2】



【図 3】

